ZUR KENNTNISS

DER

SUBSTITUIRTEN CROTONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILHELM AUTENRIETH

AUS KARLSRUHE.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1888.

Meiner guten Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit.

Einleitung.

Nach der Theorie sind drei isomere Säuren der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ möglich:

1) $CH_3 - CH = CH - CO.OH$

2) $CH_2 = CH - CH_2 - CO.OH$

3) $CH_2 = C \overset{CH_3}{-} CO.OH$

Die Existenz dieser drei Säuren galt auf Grund der Untersuchungen von Geuther, Fröhlich, Sarnow, Kahlbaum, Will, Körner, Hell, Homolka, Lauber, Komnenos bis vor kurzem für erwiesen.

Die Konstitution der ersten Säure, α- oder gewöhnliche, auch feste Crotonsäure genannt, ist mit grosser Sicherheit aus den Bildungsweisen und Umwandlungen dieser Säure festgestellt worden. Die Darstellung aus Allylcyanid (Will, Körner A. 125), aus β-Oxybuttersäure (Wislicenus, Z. 1869, 325), aus Brombuttersäure (Hell, Lauber B. 7, 560) lassen keinen Zweifel über die Constitution dieser Säure bestehen. Ebenso spricht für dieselbe die Bildung der Crotonsäure aus Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Homolka, B. 18, 987)

$$CH_3 - CO - COOH + CH_3 . CO_2Na =$$
$$H_2O + CH_3 - CH = CH - CO_2Na . + CO_2$$

sowie aus Malonsäure beim Erhitzen mit Paraldehyd und Eisessig (Komnenos A. 218, 149)

$$CH_2(CO_2H)_2 + CH_3 - CHO =$$
$$CH_3 - CH = C(CO_2H)_2 + H_2O =$$
$$H_2O + C_4H_6O_2 + CO_2.$$

Mit diesen Bildungsweisen stehen die Zersetzungen und Umwandlungen der Crotonsäure im Einklange. Brom verbindet sich direkt zu $\alpha\beta$ Dibrombuttersäure. Bromwasserstoff giebt α und β Brombuttersäure. Ferner zerfällt die Crotonsäure beim Schmelzen mit Kali in zwei Moleküle Essigsäure (Kekulé A. 162, 315).

Die nach der zweiten Formel constituirte Säure ist die von Geuther als Quartenylsäure bezeichnete, später Isocrotonsäure, auch β Crotonsäure genannte Säure. Dieselbe wird erhalten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β Chlorisocrotonsäure (Geuther Z. 1871, 242, und Fröhlich ebenda 1869, 270).

Die dritte Säure ist als eine Methylacrylsäure aufzufassen.

Diese Säure wird durch Natriumamalgam leicht in Isobuttersäure verwandelt (Paul A. 188, 52). Mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff verbindet sie sich zu Brom- bezw. Jodisobuttersäure; es sind dies sämmtlich Reaktionen, wodurch die eben bezeichnete Constitution ihre Bestätigung findet.

Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass die zweite Säure (Isocrotonsäure) beim Erhitzen umgewandelt wird zu gewöhnlicher Crotonsäure (Hemilian A, 174, 322). Ebenso verhalten sich die gechlorten Crotonsäuren Geuthers und auch Homologe derselben. So stehen die Tiglinsäure und Angelicasäure nach den vorhandenen, in letzter Zeit namentlich von Fittig und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen wahrscheinlich in ähnlichem Verhältnisse zu einander, wie Crotonsäure und Isocrotonsäure. So wird z. B. die Angelikasäure bei vierzigstündigem Kochen vollkommen in Tiglinsäure verwandelt. Auch die höchsten Glieder der Acrylsäure-Reihe zeigen ähnliche Uebergänge.

Bis vor kurzem hat man diese Uebergänge der genannten Säuren ineinander als Umlagerungen im Moleküle der Verbindungen betrachtet.

Die genaueren Untersuchungen, besonders im Verhalten der Chlorcrotonsäuren haben indessen gezeigt (Friedrich Ann. 219, 363), dass die Annahme solcher Umlagerungen nicht in allen Fällen für die Erklärung des chemischen Verhaltens dieser Stoffe ausreichend ist.

Friedrich hat durch eine Reihe von Reaktionen nachgewiesen, dass die bisher der Chlorisocrotonsäure zugeschriebene Constitution nicht im Einklange mit dem chemischen Verhalten stand. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen Friedrichs sind folgende:

Beide β halogensubstituirte Crotonsäuren liefern dieselben Umwandlungsprodukte:

Es entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat (oder alkoholischer Kalilösung) aus beiden Säuren dieselbe β Aethoxylcrotonsäure; mit concentrirter wässeriger Kalilösung geben beide Säuren Aceton und Kohlendioxyd; ebenso bei Behandlung mit verdünnter Kalilösung liefern beide Säuren dieselbe Tetrolsäure.

Die Bildung von identischen Reaktionsprodukten aus beiden β-Säuren, namentlich aber die alleinige Entstehung von Essigsäure unter Ausschluss von Ameisensäure und Propionsäure (wie ja nach der Spaltungsregel zu erwarten wäre) aus den beiden Säuren und den aus denselben dargestellten Aethoxylcrotonsäuren, lässt sich aus der bisherigen Formel der β Chlorisocrotonsäure

$$CH_2 = CCl - CH_2 - CO_2H$$

nicht ungezwungen ableiten: man müsste denn annehmen, dass diese Säure beim kurzen Erwärmen selbst mit nur 6%igem Alkali auf nur 120° bis 130° schon eine Umwandlung in die weniger beständige β Chlorcrotonsäure erleide. Diese Annahme findet aber in den bis jetzt

bekannten Thatsachen keinerlei Stütze. Desshalb ist Friedrich zu der Annahme gelangt, dass die chemische Constitution beider Säuren dieselbe sei, dass beiden die Formel $CH_3 - CCl = CH - COOH$ zukommt.

Die eigentümliche Erscheinung, dass zwei isomere Verbindungen bei verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie ein und dieselbe chemische Substanz sich verhalten, tritt besonders bei ungesättigten Verbindungen auf und ist auch bei Gliedern der Acrylsäure-Reihe beobachtet worden.

In neuerer Zeit ist hierher auch die Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure gerechnet worden.

Diese Art der Isomerie ist bis vor kurzem von den Chemikern als Physikalische Isomerie bezeichnet worden.

Auf Grund der von Friedrich festgestellten Thatsachen über das chemische Verhalten der β Chlorisocrotonsäure hat Wislicenus in seiner Arbeit „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ diese Körper unter die Reihe von Stoffen gestellt, deren Isomerie durch eine räumlich verschiedene Gruppirung der Atome bedingt sei, welche Wislicenus als geometrische oder stereometrische Isomerie bezeichnet.

Die Wislicenus'sche Hypothese, gegründet auf die van t'Hoff'sche Theorie über das asymmetrische Kohlenstoff-Atom hat eine grosse Bedeutung desshalb, weil sie die nach unseren jetzigen Theorien nicht erklärbare, sogenannte „Physikalische Isomerie“ nicht nur bis zu einem gewissen Grade erklärt, sondern auch weil sie die Existenz einer überaus grossen Zahl bis jetzt nicht bekannter Körper voraussehen lässt.

Wislicenus geht von der Voraussetzung aus, dass die in einem Verbindungsmoleküle nicht direkt mit einander vereinigten Elementar-Atome auch chemisch an-

ziehend auf einander einwirken. Ferner setzt Wislicenus voraus, dass die gegenseitig innermolekularen Einwirkungen nicht direkt mit einander verbundener Elementar-Atome dieselbe Wirkung haben müssen, wie die Wirkungen verschiedenen Molekülen angehörender Atome auf einander; es sind dies die Wirkungen der specifischen Affinität.

Hieraus folgt aber, dass unter dem Einflusse derselben die mit grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementar-Atome sich einander möglichst zu nähern suchen.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich aber auch sehr einfach die Bildung von ein und demselben Aethoxylderivat aus den zwei verschiedenen βChlorcrotonsäuren erklären, indem die Anziehung (oder Abstossung) zwischen dem positiven Aethoxyl C_2H_5O und dem negativen CO_2H eine so grosse ist, dass nur die für die Existenz derselben günstigste Lage eingenommen wird und dass, sollte diese von Anfang an nicht vorliegen, eine Drehung des einen Kohlenstoffsystems gegen das andere stattfindet. Dass hierbei die Temperatur von grosser Bedeutung ist, das zeigen die Crotonsäuren, indem hierbei eine höhere Temperatur erforderlich ist, die Drehung des Kohlenstoffkomplexes zu bewirken, d. h. die für die Existenz der Säuren günstigste Lage herbeizuführen.

Wie die Crotonsäuren verhalten sich auch die β halogensubstituirten Crotonsäuren.

Es ist nicht zu verkennen, dass bei vielen von den Körpern, welche man jetzt stereometrische Isomere nennt, die Zahl der Thatsachen, welche die Unterschiede dieser Körper von einander anzeigen, in fast allen Fällen eine sehr geringe ist.

Es ist desshalb von Wichtigkeit, die Reaktionen, welche zu einer weiteren Erkenntniss dieser Unterschiede führen können, möglichst sorgfältig festzustellen.

Es ist einleuchtend, dass die Kenntniss der stereometrischen Isomerie überhaupt eine wesentliche Förderung erfahren kann, wenn es gelingt, Reihen von isomeren Körpern aus den stereometrisch-isomeren Substanzen abzuleiten, welche wieder bestimmte Unterschiede unter einander zeigen.

Nach den Versuchen Friedrichs konnte als festgestellt erscheinen, dass die Isomerie der Crotonsäuren nur bei diesen Säuren selbst und den Halogensubstitutionsprodukten zu Tage tritt, dass es aber nicht gelinge, durch Substitution des Halogens weitere Isomere derselben Art darzustellen.

Nach dem oben Ausgeführten aber war zu vermuthen, dass durch Substitution des Halogens in den β Chlorcrotonsäuren durch stark negative Gruppen, auch zwei Reihen von Crotonsäure-Derivaten erzielt werden können, welche den beiden β Chlorcrotonsäuren entsprechen.

Hierauf bezügliche Versuche, deren Ergebnisse im folgenden geschildert werden, habe ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Hrn. Professor Baumann, im Sommer 1886 begonnen und seitdem weitergeführt.

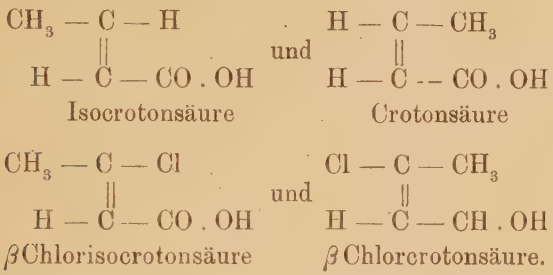
Die ersten Resultate dieser Untersuchung sind in einer kurzen Mittheilung (D. chem. Ges. XX, 1532) aus äusseren Gründen veröffentlicht worden.

Der Einfachheit halber habe ich die alten Bezeichnungen der Säuren als: β Chlorcrotonsäure (Schmelzp. 94,5°) und β Chlorisocrotonsäure (Schmelzp. 59°) auch für ihre Substitutionsprodukte beibehalten.

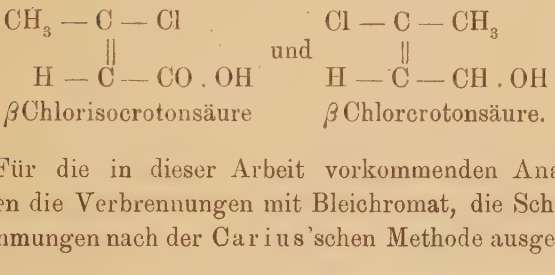
Bei der Bezeichnung der Formeln folgte ich der von Wislicenus eingeführten Schreibweise. — Nach Wislicenus erhalten beide, Crotonsäure und Isocrotonsäure die Formel $CH_3 - CH = CH - CO_2H$, ihre β Chlor-Substitutionsprodukte sind:

$$CH_3 - CCl = CH - CO . OH$$

Für jede dieser Structurformeln existiren je zwei stereometrische Formeln:



Isocrotonsäure — Crotonsäure



βChlorisocrotonsäure — βChlorcrotonsäure.

Für die in dieser Arbeit vorkommenden Analysen wurden die Verbrennungen mit Bleichromat, die Schwefelbestimmungen nach der Carius'schen Methode ausgeführt.

Das Ausgangsmaterial.

Darstellung der Geuther'schen βChlorcrotonsäuren.

Die βChlorcrotonsäuren wurden zuerst von Geuther und Fröhlich (Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 270 und 1871 S. 237) dargestellt und näher beschrieben.

Bei der Darstellung dieser Körper nach der Vorschrift Geuthers habe ich einige Erfahrungen gewonnen, welche mich veranlassen, zunächst auf die Bereitungsweise der Säuren etwas einzugehen.

Nach Geuther bringt man Acetessigester und Phosphorpentachlorid im Verhältnisse von 330 grm. des ersteren zu ein Kilo Phosphorpentachlorid unter guter Abkühlung zusammen; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gemischt und destillirt: Die βChlorisocrotonsäure findet sich im Destillate; die βChlorcrotonsäure im Rück-

stande. Letzterer wird mit Soda neutralisirt, zur Krystallisation verdunstet und die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen zur Trockne eingedampft. Dieser Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, wodurch das Natriumsalz der ,βChlorcrotonsäure in Lösung geht.

Neben den beiden ,βChlorcrotonsäuren erhält man wechselnde Mengen von den Estern, welche bei der Destillation zuerst übergehen. — Bei wiederholten Darstellungen der Säuren nach Geuthers Vorschrift habe ich regelmässig eine Ausbeute an ,βChlorisocrotonsäure erzielt, welche den Angaben von Geuther ungefähr entsprach. Dagegen blieb die Quantität der zweiten Säure oftmals eine sehr geringe; in einzelnen Fällen war sie verschwindend klein. Die Ursache dieses Misslingens wurde durch einige Versuche in den bei obiger Destillation zu beobachtenden Verhältnissen erkannt.

Destillirt man nämlich das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt über freiem Feuer, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit im Verhältnisse der zunehmenden Concentration derselben; zugleich entstehen nicht unerhebliche Mengen schwarzer, schmieriger Produkte. Durch das Auftreten der letzteren wird die Ausbeute an der nicht flüchtigen Chlorcrotonsäure in hohem Grade beeinflusst.

Alle diese Schwierigkeiten vermeidet man vollständig, wenn man das Reaktionsprodukt zunächst in ungefähr das gleiche Volumen Wasser einträgt und im Dampfstrome destillirt, so lange das Destillat milchig trübe ist.

Weiterhin verarbeitet man den Destillationsrückstand am besten in folgender Weise zur Gewinnung der ,βChlorcrotonsäure:

Der Destillationsrückstand wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei sich schwarze Massen ausscheiden. Das Filtrat hiervon wird zur Syrupdicke eingedampft

und zur Krystallisation gestellt, wobei in der Kälte der grösste Teil des Natriumphosphats auskrystallisirt. Die dicke, braunschwarze Mutterlauge wird dann mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol versetzt, wodurch ein Teil von dem in Lösung befindlichen Natriumphosphat, sowie Chlornatrium ausgeschieden werden, während das Natriumsalz der βChlorcrotonsäure in Lösung bleibt. Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, und mit absolutem, möglichst alkoholfreiem Aether mehreremale ausgeschüttelt. Es geht hierbei die βChlorcrotonsäure in den Aether über. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein dickes, gelbbraunes Oel zurück, das beim Erkalten zum grössten Teil zu einem Krystallbrei erstarrt. Diese Krystalle werden abgesaugt, zwischen Papier gepresst und unter Anwendung von Thierkohle aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

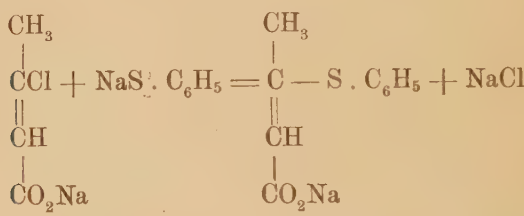
Bei Beobachtung der angegebenen Verhältnisse erhielt ich regelmässig relativ gute Ausbeute an der bei 94,5° schmelzenden βChlorcrotonsäure. In einem Falle wurden fast genau 10% von dem angewandten Acetessigester an βChlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 94,5°) erhalten. Geuther giebt die Ausbeute an dieser Säure zu 26 gr. aus 330 gr. Acetessigester an, d. h. nicht ganz 8% des angewandten Acetessigesters.

βThiophenylisocrotonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - SC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \\ H - C - CO.OH. \end{array}$$

Diese Säure wurde zuerst von Escales und Baumann (D. chem. Ges. XIX, 1791) durch Verseifen des Dithiophenylbuttersäureesters $CH_3 - C(SC_6H_5)_2 - CH_2 - CO_2 . C_2H_5$

gewonnen. Dieselben Autoren erhielten die vorliegende Säure durch Umsetzung des Natriumsalzes der βChlorisocrotonsäure mit Natriumphenylmercaptid, nach einer Reaktion, die in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Der Vollständigkeit halber und um einen bequemen Vergleich dieser Säure mit der von mir dargestellten isomeren, der βThiophenylcrotonsäure zu ermöglichen, gebe ich im folgenden ausser der Darstellungsmethode dieser Säuren das, was Escales[1]) und Baumann über ihre Eigenschaften und Verbindungen schon festgestellt haben. Die Angaben dieser Autoren kann ich hierbei durchaus bestätigen; in einigen Fällen habe ich dieselben noch durch eigene Analysen controlirt.

Zur Darstellung der Säure aus der βChlorisocrotonsäure werden 1 Mol. (12 gr.) der letzteren mit Natronlauge genau neutralisirt und die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; andrerseits werden 2,3 gr. Natrium in circa 150 ccm. absolutem Alkohol gelöst und das gebildete Aethylat mit 11 gr. Phenylmercaptan in das Phenylmercaptid verwandelt. In die Mercaptidlösung wird das trockene Natriumsalz der βChlorisocrotonsäure eingetragen

[1]) Escales, Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonsäuren. Inauguraldissertation. Würzburg 1886.

und das Gemisch auf dem Wasserbade im Kolben mit angesetztem Rückflusskühler 6 bis 8 Stunden im Kochen erhalten. Schon nach verhältnissmässig kurzem Erhitzen findet Einwirkung statt und gegen das Ende der Reaktion scheidet sich Chlornatrium in reichlicher Menge ab. Das von dem ausgeschiedenen Chlornatrium gewonnene Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei stets geringe Mengen von Phenyldisulfid zurückbleiben. Die Lösung des Natriumsalzes der βThiophenylisocrotonsäure wird mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschusse versetzt, wobei die βThiophenylisocrotonsäure in Form eines weissen, voluminösen Niederschlages ausgeschieden wird. Derselbe wird nach dem Auswaschen nochmals mit Natriumcarbonat neutralisiert, um das noch anhaftende Phenylmercaptan, sowie das hieraus sich stets bildende Phenyldisulfid vollständig zu entfernen. Die wiederum ausgeschiedene freie Säure wird in kochendem, absolutem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung dieselbe in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen sich ausscheidet.

Die βThiophenylisocrotonsäure ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich, in kochendem nur in Spuren, in Benzol, Chloroform ziemlich leicht, in 50 Theilen kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich. Die Säure schmilzt bei 176—177 °, wobei sie unter Gasentwicklung in Thiophenylpropylen und Kohlendioxyd zerfällt. Die βThiophenylisocrotonsäure giebt die für die Phenylmercaptanderivate characteristische kirschrote Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure. — Der Mercaptanrest ist in der Säure nicht sehr fest gebunden; er wird leicht abgespalten, schon beim Erhitzen mit verdünnter, wässeriger Kalilauge sowohl, als auch durch Salzsäure. Durch Brom wird Kohlendioxyd abgespalten.

Analyse.

Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_2$.			Gefunden.
C_{10}	= 120	— 61,86	61,43
H	= 10	— 5,10	5,32
S	= 32	— 16,49	16,15
O_2	= 32	— 16,49	
	194	100,00	

Salze der β Thiophenylisocrotonsäure.

Die Alkalisalze und die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich. Die übrigen Salze der βThiophenylisocrotonsäure sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich. Silber-, Blei-, Quecksilber-Oxydulsalze erzeugen in der Lösung des Natriumsalzes der β Thiophenylisocrotonsänre weisse Niederschläge. Kupfersulfat giebt einen hellgrünen, Eisenchlorid eine gelbe Fällung.

Das Baryumsalz wird erhalten durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit Barytwasser. Es krystallisirt aus Wasser in schönen, glänzenden Blättchen. In Alkohol ist es beinahe unlöslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,785 gr. des Baryumsalzes verloren bei 110° getrocknet 0,0466 gr. Wasser, entsprechend 5,94 %, während die Theorie für $(CH_3—C(SC_6H)=CH—CO_2)_2\,Ba + 2H_2O$ 6,44 % fordert.

Baryumbestimmung.

0,322 gr. des lufttrocknen Salzes ergaben 0,0795 Ba als ($BaSO_4$ bestimmt), entsprechend 24,72 %. Obiger Formel genügen aber 24,5 %.

βThiophenylcrotonsäure.

$$\begin{array}{c} C_6H_5S - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH. \end{array}$$

Escales und Baumann haben gezeigt, dass bei der Verseifung des βDithiophenylbuttersäureesters ausschliesslich die vorher beschriebene Säure gebildet wird; es gelang ihnen nicht, eine isomere Thiophenylcrotonsäure bei dieser Reaktion nachzuweisen.

Diese Säure kann aber leicht in derselben Weise, wie oben beschrieben, gewonnen werden aus dem Natriumsalz der bei 94,5° schmelzenden Chlorcrotonsäure. Die Reaktion verläuft hierbei in gleicher Weise; auch ist die Ausbeute an dem neuen Thiophenylderivate sehr günstig, beinahe quantitativ. — Aus 12 grm. Chlorcrotonsäure erhielt ich 17 grm. βThiophenylcrotonsäure, während die theoretische Ausbeute 19,0 grm. ist.

Diese neue βThiophenylcrotonsäure, welcher nach Wislicenus die stereometrische Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5S - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

zukommen muss, zeigt den Schmelzpunkt 157° bis 158°; sie zerfällt dabei unter lebhafter Gasentwicklung in Kohlendioxyd und ein gelbliches Oel, das Thiophenylpropylen.

Die Säure ist, wie die früher beschriebene in Wasser vollständig unlöslich; in Alkohol aber viel leichter löslich als die erstere; bei mittlerer Temperatur braucht sie 12 Teile Alkohol zur Lösung (die erstere dagegen 50 Teile); von kochendem Alkohol, Petrolaether, Chloroform, Aether wird sie leicht gelöst.

Salze der β-Thiophenylcrotonsäure.

Die Alkalisalze und die der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich.

Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen gelblich braunen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag, mit Silbernitrat eine weisse, amorphe Fällung; beim Kochen mit Wasser wird das Silbersalz gelöst, ohne dass Zersetzung eintritt.

Das amorphe, weisse Quecksilberoxydulsalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt unter Schwarzfärbung.

Das Quecksilberoxydsalz bildet frisch gefällt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich gelb färbt.

Das amorphe, weisse Bleisalz ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich.

Baryumsalz.

$$\left(CH_3 - C(SC_6H_5) = CH - CO_2\right)_2 Ba + H_2O$$

Das Baryumsalz wird erhalten durch Neutralisiren der Thiophenylcrotonsäure mit Barytwasser.

Es ist in Wasser löslich und wird aus der wässerigen Lösung in schönen, glänzenden Blättchen oder feinen Krystallnadeln erhalten; in absolutem Alkohol ist das Baryumsalz beinahe vollständig unlöslich.

Krystallwasserbestimmung.

0.836 grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° getrocknet 0,0255 grm. Wasser, entsprechend 3,05 %. Die Theorie fordert dagegen 3,32 % für obige Formel.

Baryumbestimmung.

Das Baryumsalz wurde mit kochend heisser Lösung von Natriumsulfat gefällt.

0,814 gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,357 $BaSO_4$ entsprechend 0,21 Ba oder 25,62 Ba in 100 Teilen; der Theorie nach genügen 25,32 Ba.

Mit der bei 176° schmelzenden βThiophenylisocrotonsäure hat diese Säure folgende Reaktionen gemein:

Beim Kochen mit Kalilauge oder concentrirter Salzsäure wird aus beiden Säuren in gleicher Weise Mercaptan abgespalten. Beide Säuren geben mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine schön kirschrote, sehr beständige Färbung. Beide Säuren geben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt dasselbe Thiophenylpropylen unter Kohlensäure-Abspaltung. Die Temperatur, bei welcher diese Reaktion eintritt, liegt aber bei der ersten Säure um 18° bis 19° höher, als bei der zweiten Säure.

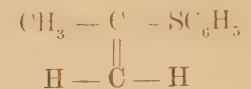
Die Unterschiede der beiden βThiophenylcrotonsäuren erstrecken sich somit auf folgende Punkte:

βThiophenylcrotonsäure.	βThiophenylisocrotonsäure.
Schmelzpunkt: 157—158°	176°—177°
Löslichkeit in kaltem Alkohol 1 : 12	1 : 50
Baryumsalze: Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O	mit 2 Mol. H_2O.

Dazu kommen noch die weiter unten angeführten Verschiedenheiten der Krystallformen beider Säuren.

Zu bemerken ist hierbei noch, dass die aus den Baryumsalzen durch verdünnte Säuren wieder ausgefällte βThiophenylcrotonsäuren den unveränderten Schmelzpunkt zeigten.

,3Thiophenylpropylen.



Das ,3Thiophenylpropylen ist zuerst von Escales und Baumann aus der von ihnen dargestellten ,3Thiophenylisocrotonsäure erhalten worden. Dasselbe Thiophenylpropylen entsteht, wie ich gezeigt habe, aus der isomeren ,3Thiophenylcrotonsäure beim Erhitzen derselben bis zum Schmelzpunkte. Die Kohlendioxyd-Abspaltung beginnt zwar schon beim Schmelzen der Säuren; es muss aber bis zum Siedepunkt des Thiophenylpropylens erhitzt werden, damit die Zersetzung eine vollständige wird. Um ein reines Präparat zu erhalten, ist ein zwei- bis dreimaliges Destilliren unbedingt erforderlich; das reine Thiophenylpropylen siedet zwischen 207 bis 210° und erstarrt nach dem Erkalten nicht mehr.

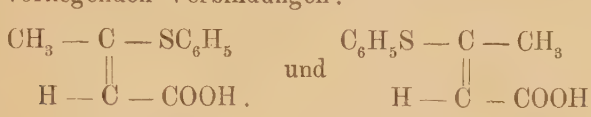
Das ,3Thiophenylpropylen bildet ein gelbliches Oel von eigentümlich aromatischem Geruche; es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, färbt sich in der Kälte mit Schwefelsäure blau.

Analyse.

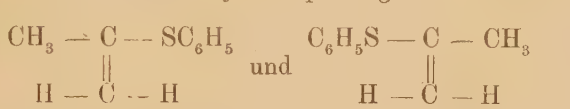
Berechnet für $C_3H_5—SC_6H_5$:			Gefunden:
C_9 =	108	72	71,68
H_{10} =	10	6,66	6,82
S =	32	21,33	21,45
	150	99,99	

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass beide ,3Thiophenylcrotonsäuren ein und dasselbe Thiophenylpropylen

liefern. Diese Thatsache steht im Einklange mit der Wislicenus'schen Hypothese über die Constitution der vorliegenden Verbindungen:

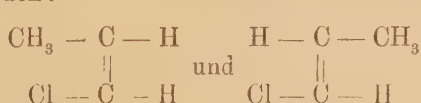


geben unter Kohlendioxyd-Abspaltung:

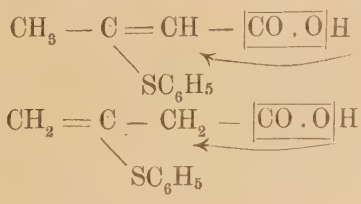


Beide Verbindungen müssen aber einander gleich sein; denn die eine Formel ist ja nur das Spiegelbild der andern.

Dagegen existiren, wie Wislicenus gezeigt hat, zwei αChlorpropylene, welche aus den beiden stereometrisch-isomeren αChlorcrotonsäuren erhalten werden; auch diese Thatsache steht in vollständigem Einklange mit der Wislicenus'schen Hypothese, wie die Formeln zeigen werden:



Diese Thatsache, dass nur ein ,ßThiophenylpropylen erzielt wird, steht aber auch keineswegs in Widerspruch mit der früheren Vorstellung über die Constitution der beiden substituirten Crotonsäuren; denn auch hiernach kann nur ein ,ßThiophenylpropylen gebildet werden:



βThioaethylisocrotonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - SC_2H_5 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad H - C - CO.OH \end{array}$$

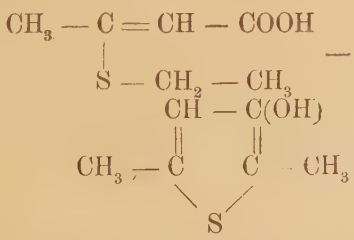
Es war von Interesse zu erfahren, ob nur durch Eintritt der stark negativen Gruppe C_6H_5S —, zwei Crotonsäurederivate resultiren und ob durch Substitution des Halogens durch den weniger sauren Thioaethylrest C_2H_5S — analog der Aethoxylsubstitution, nur eine Verbindung erzielt wird.

Es wurden desshalb beide βHalogencrotonsäuren der Einwirkung von Natriumaethymercaptid ausgesetzt, nach einem ähnlichen Verfahren, wie bei den vorher beschriebenen Verbindungen.

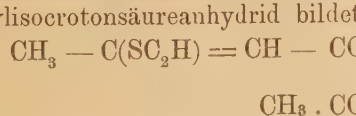
Aus 12 grm. der bei 59° schmelzenden βChlorisocrotonsäure wurde das Natriumsalz dargestellt; andrerseits wurden 2,3 grm. Natrium in circa 150 grm. absolutem Alkohol gelöst und das gebildete Aethylat mit 7 grm. Aethylmercaptan in das Mercaptid verwandelt. Die Lösung des Mercaptids wurde hierauf mit dem trocknen Natriumsalze der βChlorisocrotonsäure in einem Kolben mit angesetztem Rückflusskühler einige Stunden gekocht, so lange als eine Chlornatrium-Abscheidung noch wahrzunehmen war. Die alkoholische Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Das in Wasser gelöste Salz wurde mit Aether überschichtet und mit nur soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Zersetzung des Natriumsalzes nötig ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Säure als weisse Krystallmasse zurück. Es ist nicht zu empfehlen, die Säure, wie die βThiophenylderivate aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes direkt abzuscheiden, ebenso

ist auch ein Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden, da sonst die ¡3Thioaethylcrotonsäure zum Teil unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt und die Ausbeute an Säure sehr verringert wird. Die Säure, in warmem Alkohol gelöst, krystallisirt in der Kälte in gut ausgebildeten Krystallen.

Die ¡3Thioaethylisocrotonsäure schmilzt bei 91—92° unter Kohlendioxyd-Entwicklung, ein farbloses, übelriechendes Oel bildend. Die Säure ist in Wasser, auch kochendem, beinahe vollständig unlöslich, löslich jedoch in 5 Teilen absolutem Alkohol, ebenso leicht löslich in Chloroform, Aether, Petroläther, Benzol. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt die Säure beim Erwärmen eine schön dunkelgrüne Flüssigkeit: es ist dies eine Reaktion, die für die ¡3Thioaethylderivate charakteristisch zu sein scheint. — Diese Reaktion gab zu der Annahme Veranlassung, dass die ¡3Thioaethylisocrotonsäure in naher Beziehung zum Thiophen stände. Ich hoffte desshalb, durch innere Condensation zu einem Thiophenderivat zu gelangen, eine Reaktion, die durch folgende Gleichung ihren Ausdruck finden sollte:



Diese Reaktion verläuft jedoch in einem anderen Sinne, indem sich das gemischte Säureanhydrid Essig-¡3Thioaethylisocrotonsäureanhydrid bildet



welches ich in einer Mittheilung über „gemischte Säureanhydride“ (D. chem. G. XX. 3187) beschrieben habe.

Als Condensationsmittel konnte nur Essigsäureanhydrid angewendet werden, weil durch andere condensirende Agentien, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorpentoxyd aus der βThioaethylisocrotonsäure Kohlendioxyd abgespalten wird.

Analyse.

Berechnet für $CH_3 - C(SC_2H_5) = CH - CO_2H$.		Gefunden.
$C_6 = 72$	49,31	49,04
$H_{11} = 10$	6,85	7,12
$S = 32$	21,91	22,23
$O_2 = 32$	21,91	
146	99,98.	

Die βThioaethylisocrotonsäure zeigt im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften, wie das analog constituirte Thiophenylderivat. Mit Kalilauge sowohl, wie auch durch concentrirte Salzsäure wird beim Kochen reichlich Mercaptan abgespalten aus der βThioaethylisocrotonsäure. Im Allgemeinen ist diese Säure weit weniger beständig, als das entsprechende Thiophenylderivat. — Die Säure wird beim Erhitzen mit absolutem Alkohol in einer geschlossenen Röhre auf 100° vollständig zersetzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Salze der βThioaethylisocrotonsäure.

Die Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht lösliche Substanzen. Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen gelb-braunen, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag von den betreffenden Salzen.

Das Bleisalz ist weiss, amorph; ebenso das Quecksilberoxydulsalz. — Das Quecksilberoxydsalz bildet, frisch gefällt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen gelb wird. — Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich; beim Kochen der Lösung tritt vollständige Zersetzung ein.

Baryumsalz.

$(CH_3 - C(SC_2H_5) = CH - CO_2)_2Ba + H_2O$.

Das Baryumsalz wird erhalten durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Abscheiden des überschüssigen Baryts durch Einleiten von Kohlensäure in die warme Lösung des Salzes.

Das Baryumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Blättchen. Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

0,611 grm. des Salzes verloren bei 110° getrocknet 0,026 grm. Wasser, entsprechend 4,12%; die Theorie fordert dagegen für $(CH_3-C(SC_2H_5)=CH-CO_2)_2Ba+H_2O$ nur 4,04%.

Baryumbestimmung.

Gefunden wurden 30,61% Baryum, während die theoretische Ausbeute 30,78% ist.

,3Thioaethylcrotonsäure.

$$C_2H_5S - C - CH_3$$
$$\|$$
$$H - C - COOH$$

Das Natriumsalz der bei 94,5° schmelzenden Chlorcrotonsäure wurde auf gleiche Weise wie die vorherige Säure der Einwirkung von Natriumaethylmercaptid ausgesetzt; es resultirte hierbei ebenfalls ein ,3Thioaethylderivat. Die Reaktion tritt ebenfalls glatt und beinahe

quantitativ ein, wie bei der vorherigen Verbindung. Aus 12 grm. βChlorcrotonsäure wurden 12,5 grm. reine βThioaethylcrotonsäure und 5,3 grm. Chlornatrium gewonnen, während die theoretische Ausbeute 14.6 beziehungsweise 5,9 ist. — Aus warmem Alkohol krystallisirt, wird die Säure in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Die Säure ist in Wasser vollständig unlöslich, wird jedoch leicht gelöst von Aether, Alkohol, Chloroform, sowie Petroläther.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 112 bis 113°, wobei sie unter reichlicher Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt wird. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt sie die bei der vorigen Verbindung erwähnte dunkelgrüne Färbung beim Erwärmen. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich diese Säure gleich der vorigen Verbindung. Auch diese βThioaethylverbindung ist weit weniger beständig gegen die Einwirkung chemischer Agentien, wie das entsprechende βThiophenylderivat.

Salze der βThioaethylcrotonsäure.

Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen rotbraunen, mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag der entsprechenden Salze. — Das Kupfersalz ist in Wasser mit hellgrüner Farbe leicht löslich.

Baryumsalz.

$$(CH_3 - C(SC_2H_5) = CH - CO_2)_2Ba + H_2O$$

Das Baryumsalz wird auf gleiche Weise erhalten wie das Salz der isomeren Säure. Es krystallisirt aus Wasser in dünnen, glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind, jedoch vollständig unlöslich in Alkohol.

Die Analyse liess folgende Zahlen finden:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 30,78 %	30,62 %
1 Mol. H_2O = 4,04 %	4,21 %

Silbersalz.

$$CH_3 - C(SC_2H_5) = CH - CO_2\,Ag.$$

Das Silbersalz der ,ßThioaethylcrotonsäure wird erhalten durch Fällen von Silbernitrat mit dem Natriumsalze der Säure als ein krystallinischer Niederschlag. In kochendem Wasser wird das Salz gelöst und krystallisirt aus dieser Lösung in der Kälte in zarten, seidenglänzenden Krystallnadeln. Es kann längere Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne dass auch nur eine Spur Zersetzung eintritt, wodurch es sich wesentlich von dem Silbersalz der isomeren Säure unterscheidet. In kaltem Wasser ist dieses Silbersalz beinahe vollständig unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Werte für:

$$CH_3 - C(SC_2H_5) = CH - CO_2\,Ag.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 42,46 %	42,02 %

Mit der bei 92° bis 93° schmelzenden isomeren ,ßThioaethylisocrotonsäure hat diese Säure folgende Reaktionen gemeinsam:

Beide Säuren spalten leicht beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure Mercaptan ab. — Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, geben beide eine schön smaragdgrüne Färbung. — Beide Säuren geben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt dasselbe ,ßThioaethylpropylen unter Kohlendioxyd-Abspaltung.

Die Unterschiede beider Säuren erstrecken sich hauptsächlich auf folgende Punkte:

I. Verschiedenheit des Schmelzpunktes.

Während die βThioaethylisocrotonsäure schon bei 92° bis 93° unter Kohlendioxydabspaltung schmilzt, kann die isomere Verbindung bis auf 112° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

II. Verschiedenheit in den Salzen.

βThioaethylisocrotonsäure.	βThioaethylcrotonsäure.
Kupfersalz: In Wasser beinahe unlöslich.	In Wasser leicht löslich.
Ferrisalz: Pomeranzgelb, amorph.	Rostbraun, amorph.
Silbersalz: In Wasser leicht löslich; wird beim Kochen mit Wasser leicht und vollständig zersetzt.	In kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem leicht löslich; wird aus der wässerigen Lösung in schönen Krystallen erhalten und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Hierzu kommen noch die im Nachtrage angeführten krystallographischen Unterschiede der beiden isomeren Säuren.

Die aus den Baryumsalzen wieder durch verdünnte Säuren ausgeschiedenen βThioaethylderivate zeigten ihren unveränderten Schmelzpunkt; es findet somit hierbei keine Umwandlung der einen Säure in die andere statt.

βThioaethylpropylen.

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - SC_2H_5 \\ \| \\ H - C - H. \end{array}$$

Das βThioaethylpropylen wird aus beiden βThioaethylcrotonsäuren erhalten beim Erhitzen bis über den Schmelzpunkt.

Obwohl hierbei schon beim Schmelzen die Säure zersetzt wird, so ist doch ein längeres Erhitzen bis zum Siedepunkt erforderlich, da sonst dem Destillate ein grosser Theil unveränderter Säure beigemengt ist. Es ist desshalb zu empfehlen, mehrmals zu destilliren und das Destillat mit Natriumcarbonatlösung zu schütteln, um die letzten Spuren von Säure zu beseitigen.

Das β-Thioaethylpropylen ist ein farbloses, leicht flüchtiges Oel von unangenehmen, widerlich stechendem Geruche. Es giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine schön grüne Flüssigkeit beim Erhitzen. Mit Wasserdampf lässt es sich unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt zwischen 109 bis 111°.

Die Analyse ergab folgende Werte für

$$CH_3 - C(SC_2H_5) = CH_2$$

Berechnet:			Gefunden:	
C_5	= 60	58,83	57,1	
H_{10}	= 10	9,88	10,2	
S	= 32	31,37		31,8
	102	100,08		

Wegen der Flüchtigkeit der Substanz, deren Geruch nach dem Einfüllen in die Verbrennungsröhre im ganzen Apparate alsbald sich verbreitete, fiel bei mehreren Analysen der für den Kohlenstoff gefundene Wert stets zu niedrig aus.

Ueber die Entstehung von nur einem β-Thioaethylpropylen aus den zwei verschiedenen β-Thioaethylderivaten und über die hieraus sich ableitenden theoretischen Folgerungen verweise ich auf das bei dem β-Thiophenylpropylen Gesagte.

βPhenoxylcrotonsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5O - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3 - C - OC_6H_5 \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix}$$

Es war zu vermuthen, dass Phenol nicht so leicht eines Austausches gegen Halogen befähigt ist, wie die mehr negativen Mercaptane, was sich in der That auch bestätigt hat. Ich versuchte mit beiden Säuren, nach ähnlichen Methoden, wie bei den vorherigen Verbindungen, Phenoxylderivate zu erhalten, hatte aber hierbei immer negative Resultate. Weder bei mehrstündigem Kochen von Phenolnatrium mit βchlorcrotonsaurem oder isocrotonsaurem Natrium in alkoholischer oder wässeriger Lösung, noch auch beim Zusammenschmelzen der festen Substanzen bei 100° konnte ich eine Spur einer Einwirkung wahrnehmen. Es war somit ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur zur Bildung dieser Derivate erforderlich. — Ich habe desshalb folgendes Verfahren eingeschlagen: $1\frac{1}{2}$ Molekule Phenolnatrium werden mit 1 Mol. des trocknen Natriumsalzes der βChlorisocrotonsäure in einem Kolben im Paraffinbade erhitzt. Bei 100 bis 110° entweichen noch Wasserdämpfe und gegen 130° findet eine energische Reaktion statt, indem der Kolbeninhalt stark aufschäumt und die Temperatur um ca. 15° plötzlich steigt. Es wird nun etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt, nach welcher Zeit die Reaktion zu Ende ist. Es tritt hierbei eine teilweise, weitgehende Zersetzung ein, unter Bildung braun gefärbter Produkte.

Das Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen und zur Zersetzung von überschüssig zugesetztem Phenolnatrium Kohlendioxyd in die Lösung eingeleitet. Das

hierbei ausgeschiedene Phenol wird mit Aether entfernt und die wässerige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es scheidet sich das Phenoxylderivat als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dieser wird nach dem Auswaschen und Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt, woraus die Säure in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Sollte die Säure noch mit brenzlichen Produkten verunreinigt sein, so wird dieselbe nochmals an Natrium gebunden und die wässerige Lösung des Natriumsalzes mittelst Tierkohle entfärbt. Die aus dieser Lösung erhaltene Säure ist vollständig farb- und geruchlos.

Die βPhenoxylisocrotonsäure ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem, aus welcher Lösung sie in feinen Krystallnadeln erhalten wird. In Aether, Alkohol, Chloroform löst sich die Säure leicht; in kaltem Petrolaether ist sie sehr schwer löslich, in kochendem leichter, aus welchem Grunde sich dieses Lösungsmittel sehr gut zum Reinigen der Säure eignet. Die Säure schmilzt in vollständig reinem Zustande bei 148° bis 150° unter reichlicher Kohlendioxyd-Entwicklung, ein farbloses Oel, βPhenoxylpropylen gebend.

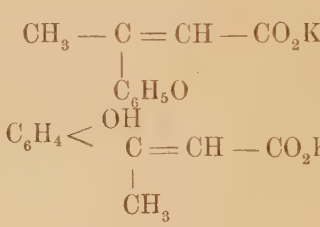
Die βPhenoxylisocrotonsäure giebt die für Phenol charakteristischen Reaktionen, insofern leicht Phenol abgespalten wird:

Mit Millons Reagens tritt die, einwertige Phenole bezeichnende, rote Färbung auf. Mit Brom werden dem Tribromphenol ähnliche Bromprodukte gebildet. — Mit Ammoniak und Bromdämpfen tritt die für Phenol charakteristische blaue Färbung ein. — Mit concentrirter Salzsäure destillirt, spaltet die βPhenoxylisocrotonsäure Phenol ab; ebenso wird beim Erhitzen mit Kalilauge Phenol herausgenommen.

Das Kaliumsalz kann auf 250° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt; durch Säuren lässt sich hieraus wieder die unveränderte Säure abscheiden. Dieser Versuch wurde ausgeführt in der Absicht, durch innere Condensation zu einem Cumar-Säurederivat zu gelangen, wie die Cumarine durch Condensation von Acetessigester und Phenolen erhalten werden.

(D. chem. Ges. 16, 2119 und 17, 2191.)

Folgende Gleichung soll die hier beabsichtigte Reaktion versinnlichen:



Condensationsmittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink etc. konnten nicht angewendet werden, da durch dieselben Phenol abgespalten wird.

Analyse für: $CH_3 - C(OC_6H_5) = CH - COOH$

Berechnet:			Gefunden:
C_{10} = 120	67,41		67,12
H_{10} = 10	5,62		5,81
O_3 = 48	26,97		
178	100,00		

Die βChlorcrotonsäure wurde nun auf gleiche Weise mit Phenolnatrium in Umsetzung gebracht.

Ich konnte hierbei die Thatsache constatiren, dass erst bei einer Temperatur von 190° (180°) Reaktion eintritt, während bei niedrigerer Temperatur keine Spur eines Phenoxylderivates gebildet wird.

Die hierbei erzielte Ausbeute an Phenoxylcrotonsäure ist keine ungünstige, trotzdem zum Teil Zersetzung eintritt.

Die aus Wasser ausgeschiedene und aus Petroläther umkrystallisirte Säure zeigte genau den Schmelzpunkt 149°—150° und alle Eigenschaften der aus der Chlorisocrotonsäure erhaltenen Phenoxylverbindung. Es existirt somit nur eine β Phenoxylcrotonsäure.

Wenn die von Wislicenus entwickelten Vorstellungen über die Lagerung der Atome im Moleküle der Verbindungen richtig sind, so müsste dieser Säure die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - OC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

zukommen, welche ausdrückt, dass die Attraktion der Carboxylgruppe zur Phenoxylgruppe die stereometrische Anordnung dieser Gruppen bedingt.

β Phenoxylpropylen.

$$\begin{array}{l} CH_3 - C - OC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \\ H - C - H \end{array}$$

Das β Phenopylpropylen wird analog den früher beschriebenen Propylenen durch Erhitzen der β Phenoxylcrotonsäure bis zum Schmelzpunkte erhalten. Es zeigt den constanten Siedepunkt 160—165° und bildet ein farbloses Oel von angenehmen aromatischem Geruche. Mit Wasserdämpfen kann es unzersetzt überdestillirt werden; auch bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge tritt keine Verseifung ein. Das Phenoxylpropylen zeigt im Allgemeinen die Reaktionen des Phenols.

Mit Millon's Reagens giebt es die charakteristische rote Färbung; mit Brom einen reichlich gelblichen Niederschlag. Mit Ammoniak und Bromdämpfen tritt die blaue Färbung wie bei der Phenolreaktion auf.

Analyse für $CH_3 - C(OC_6H_5) = CH_2$.

Berechnet:		Gefunden:
$C_9 = 108$	— 80,60	80,31
$H_{10} = 10$	— 7,48	7,63
$O = 16$	— 11,94	
134	100,00	

ββNaphtoxylcrotonsäure.

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - C_{10}H_7O \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

1 Mol. Natriumsalz der βChlorisocrotonsäure wurde mit 1 Mol. βNaphtol, das in der nötigen Menge Kalilauge gelöst wurde, in einem Kolben im Paraffinbade auf 200° erhitzt. Es tritt hierbei zum Teil Zersetzung ein, indem sich die Masse stark braun färbt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen und zur Abscheidung von überflüssigem Naphtol Kohlendioxyd eingeleitet. Die vom ausgeschiedenen Naphtol abfiltrirte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als eine weisse Krystallmasse. Die Ausbeute an Naphtoxylcrotonsäure ist eine verhältnissmässig sehr geringe. Aus heissem Petroläther scheidet sich die Säure in undeutlichen Krystallen ab. Dieselbe ist in Wasser, auch kochendem, vollständig unlöslich, löst sich jedoch leicht in Aether, Chloroform, Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 154°—155° und hierbei wird auch diese Säure unter Kohlendioxyd-Entbindung zersetzt. — Da diese Säure keineswegs dazu geeignet ist, charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Crotonsäure-Reihen zu bieten, so wurde, weil auch die Ausbeute eine sehr wenig befriedigende war, die weitere Untersuchung unterlassen.

Analyse für $CH_3 - C(OC_{10}H_7) = CH - COOH$

Berechnet:		Gefunden:
$C_{14} = 168$	73,6	73,12
$H_{12} = 12$	5,26	5,51
$O_3 = 48$		
228		

Ueber α substituirte Crotonsäuren.

Die Zersetzung Halogensubstituirter Säuren durch Wasser und Alkalien ist besonders von Fittig und Erlenmeyer untersucht worden. Dieselben kamen zu dem Resultate, dass je nach der Stellung des Halogen-Atoms gegenüber der Carboxylgruppe verschiedene Reaktionsprodukte entstehen, dass somit die Eliminirbarkeit des Halogens, beziehungsweise der Austausch gegen andere Radikale von der Struktur der Säure abhängig zu sein scheint. Friedrich hat zuerst die Ersetzung des Halogens durch die Aethoxylgruppe C_2H_5O in der Oelsäure-Reihe, speciell bei der Crotonsäure einer näheren Betrachtung unterzogen. Er fand dabei, dass die β-halogen-substituirten Crotonsäuren beim Zersetzen sowohl mit aethylalkoholischer Kalilösung, als auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat mit Leichtigkeit eines Austausches gegen die Aethoxyl-Gruppe befähigt sind.

Anders verhält es sich jedoch mit der αChlorcrotonsäure; es zeigte sich, dass, wie schon Sarnow (Ann. 164, 93) und Kahlbaum (D. chem. Ges. 12, 2338) nachgewiesen haben, diese Säure gegen die Einwirkung chemischer Agentien äusserst beständig ist.

Obwohl Friedrich das Kaliumsalz der αChlorcrotonsäure mit Natriumäthylat im Oelbade bis auf über 200° erhitzte, so konnte trotzdem die Entstehung eines Aethoxylderivates nicht nachgewiesen werden. Friedrich kam desshalb zu dem Schlusse, dass die β substituirten Crotonsäuren reaktionsfähiger sind, als die αDerivate.

Der leichte Austausch des Halogens gegen Mercaptan-Reste in den beiden βChlorcrotonsäuren, der sich glatt und beinahe quantitativ schon bei Wasserbad-Temperatur vollzieht, liess die Vermutung aufkommen, dass auch das beständigere αDerivat mit Natriummercaptid in Reaktion tritt. Diese Vermutung hat sich in der That auch bestätigt; es ist mir gelungen, eine sehr schön krystallisierende αThiophenylcrotonsäure und ein αThioaethylderivat zu erhalten.

αThiophenylcrotonsäure.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 - C - H & & H - C - CH_3 \\ \| & \text{oder} & \| \\ C_6H_5S - C - COOH & & C_6H_5S - C - COOH \end{array}$$

Das trockne Natriumsalz der aus Butylchloral gewonnenen αChlorcrotonsäure wurde mit aequivalenten Mengen Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei trat Umsetzung ein unter Chlornatriumausscheidung. Das Reaktionsprodukt wird dann auf gleiche Weise, wie bei der isomeren βThiophenylcrotonsäure angegeben ist, behandelt. Die

aus der ätherischen Lösung zurückbleibende Säure wird mit kochendem Wasser gelöst, woraus die Säure in der Kälte in feinen Nadeln krystallisirt.

Die α Thiophenylcrotonsäure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol erhält man dagegen gut ausgebildete tafelförmige Krystalle. Der Schmelzpunkt des Säure liegt zwischen 85 und 86° und zwar tritt keine Kohlendioxyd-Abspaltung ein, auch bei höherem Erhitzen nicht; sie unterscheidet sich hierdurch sehr genau von den isomeren β Thiophenylderivaten. In kochendem Wasser ist die α Säure ziemlich leicht löslich (die β substituirten Säuren darin beinahe unlöslich). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Aether, Chloroform, Alkohol ist die Säure leicht löslich, schwer jedoch in kaltem Petroläther. Die α Thiophenylcrotonsäure mit Kalilauge oder concentrierter Salzsäure erhitzt, spaltete beinahe kein Mercaptan ab; sie zeichnet sich auch hierin durch eine grössere Beständigkeit aus gegen die Einwirkung chemischer Agentien, als die isomeren β substituirten Crotonsäuren.

Die α Thiophenylcrotonsäure giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die die Thiophenylderivate bezeichnende schöne kirschrote Färbung, die selbst bei tagelangem Stehen nicht verändert wird.

Analyse für $CH_3 - CH = C(SC_6H_5) - COOH$

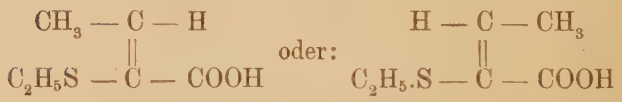
	Berechnet:		Gefunden:
C_{10} =	120	61,86	61,36
H_{10} =	10	5,16	5,30
S =	32	16,49	16,62
O_2 =	32	16,49	
	194	100	

Salze der α Thiophenylcrotonsäure.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol löslich.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol jedoch unlöslich. Kupfersulfat giebt mit der Lösung des Natriumsalzes einen hellgrünen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. — Quecksilberchlorid, sowie auch Mercuronitrat geben weisse, amorphe Fällungen, die sich in kochendem Wasser lösen, ohne dass hierbei Reduktion eintritt. — Das Silbersalz wird durch Fällung des Natriumsalzes der Säure mit Silbernitrat erhalten; es löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Form eines Krystallpulvers wieder ab.

αThioaethylcrotonsäure.



Natriumaethylmercaptid tritt unter denselben Bedingungen, wie bei der vorigen Verbindung mit dem Natriumsalz der αChlorcrotonsäure in Reaktion, wenn auch etwas schwieriger; die Ausbeute an Säure ist dementsprechend auch eine weniger günstige. Die aus dem Reaktionsprodukte durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedene und in Aether aufgenommene Säure wird nach dem Verdunsten des Aethers als ein dickes gelbliches Oel erhalten, das in kochendem Wasser löslich, sich aber aus dieser Lösung wieder beim Erkalten als solches ausscheidet. Das Oel gab mit Aetznatron geschmolzen keine Chlor-Reaktion mehr und zeigte die für die Thioaethylderivate charakteristische Färbung beim Erhitzen mit Isatin und Schwefelsäure. Aus dem Oele scheiden sich bei längerem Stehen im luftleeren Raume in der Kälte Spuren von Krystallen aus. Zur weiteren Cha-

rakterisirung der Säure, die nicht selbst näher untersucht wurde, wurden die Salze dargestellt.

Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz der Säure giebt mit Kupfersulfat eine dunkelgrüne Lösung; mit Eisenchlorid einen hellgelben Niederschlag des Eisensalzes. Das Mercurosalz ist weiss, amorph und zersetzt sich schon in der Kälte unter Schwarzfärbung. Das Mercurisalz, ebenfalls ein weisser, amorpher Niederschlag, aus der Lösung gefällt, der sich selbst bei längerem Kochen nicht verändert. Das Bleisalz ist weiss, amorph. Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen nicht. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol, selbst kochendem, beinahe unlöslich; es krystallisirt aus Wasser in dünnen, unscheinbaren Blättchen.

Für das bei 110° getrocknete Salz wurden folgende Werte gefunden:

Berechnet für $(CH_3 - CH = C(SC_2H_5) - CO_2)_2 Ba$ Ba = 32,08 %. Gefunden 32,51 %.

Friedrich hat gezeigt, dass aus beiden β Halogensubstituirten Crotonsäuren nur ein Aethoxylderivat entsteht, während ich zwei βThiophenyl-, beziehungsweise zwei βThioaethylderivate erhielt.

Friedrich stellt diese Aethoxylcrotonsäure auf die Weise dar, dass er die Temperatur zuletzt bis auf 130° steigerte und giebt an, dass bei dieser Temperatur erst unter geringem Aufschäumen Reaktion eintritt. Es war nun für mich von grossem Interesse zu sehen, ob auch schon beim Kochen in alkoholischer Lösung, analog meinen substituirten Crotonsäuren die Aethoxylverbindung gebildet wird. Zu diesem Zwecke suchte ich die Friedrich'sche

Säure darzustellen und fand hierbei, dass bei mehrstündigem Kochen in alkoholischer Lösung in der That aus beiden βChlorcrotonsäuren ein und dasselbe βAethoxylderivat gebildet wird, was den von Friedrich angegebenen Schmelzpunkt 137°—138° zeigte; es ist somit ein Erhitzen bis auf 130° nicht erforderlich.

Es war nämlich zu vermuten, dass selbst bei einer Temperatur von 130° schon eine Umwandlung der Chlorcrotonsäure in die isomere Säure stattfinden kann. Gegen diese Ansicht hat sich zwar schon Friedrich bestimmt ausgesprochen; das Experiment hat nun die Richtigkeit dieser Ansicht noch weiter bestätigt.

Wislicenus hat vor Kurzem erst eine zweite αChlorcrotonsäure aus der α,βDichlorbuttersäure dargestellt. Diese Säure soll den Schmelzpunkt 67° haben. Trotz vieler Versuche, diese Säure nach der Wislicenus'schen Methode zu erhalten, ist es mir nicht gelungen. Ich kam hierbei zu demselben Resultate, wie Michael und Brown (Journal für Praktische Chemie 36, 174). Da mir erst kürzlich die Arbeit dieser beiden Forscher zu Händen gekommen ist, so bin ich erst jetzt in der Lage diese Säure näher zu untersuchen, beziehungsweise Substituenten in dieselbe einzuführen.

Oxydationsversuche und über βAethylsulfoncrotonsäure.

Die bis jetzt dargestellten Sulfone, beziehungsweise Disulfone sind stets gesättigte Verbindungen. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob auch durch Oxydation ungesättigter Sulfide mittelst Kaliumpermanganat Sulfone

erzielt werden. Ich hatte zu diesem Zwecke Allylsulfid, wie auch Thiophen mit verdünnter und concentrirter Permanganatlösung zu oxydieren versucht; in diesen beiden Fällen traten grosse Mengen von Schwefelsäure auf, während kein Sulfon erhalten wurde.

Ich hoffte nun durch Oxydation der Thiophenyl-, beziehungsweise Thioaethylderivate der Crotonsäuren zu ungesättigten Sulfoncarbonsäuren zu gelangen, wie z. B.

$$CH_3 - C(SO_2C_2H_5) = CH - COOH.$$

Der Versuch entsprach jedoch auch in diesem Falle nicht den Erwartungen. Bei all den untersuchten Säuren wurden die Mercaptan-Reste abgespalten unter Bildung von Sulfonsäuren; gleichzeitig konnten auch grosse Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Es scheint somit, dass diese Methode zur Darstellung von ungesättigten Sulfonen nicht anwendbar ist.

Otto hat eine synthetische Bildungsweise der Sulfone durch Wechselwirkung von Sulfinsäure-Salz mit den Halogenderivaten beschrieben. Auf unsere Chlorcrotonsäuren übertragen, wäre dies eine Reaktion, die durch folgende Gleichung ihren Ausdruck findet:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + Na - SO_2 . C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C - SO_2 . C_6H_5 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + NaCl.$$

Zur Ausführung dieser Synthese wurden trocknes Natriumsalz der βChlorcrotonsäure 1 Mol. mit 1 Mol. Benzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung längere Zeit erhitzt. Es war selbst nach längerem Kochen keine Chlornatriumausscheidung wahrnehmbar.

Die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst, gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die unveränderte Chlorcrotonsäure wieder.

Wie Baumann zeigte (D. chem. G. XIX. 2810), erhält man aus Acetessigester und Aethylmercaptan durch Condensation unter Wasseraustritt den βDithioaethylbuttersäureester. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht das zugehörige Disulfon

$$CH_3 - C(SO_2C_2H_5)_2 - CH_2 - CO_2 . C_2H_5.$$

Es wurde nun versucht, durch Verseifung und gleichzeitige Abspaltung einer Sulfonguppe eine ungesättigte Sulfoncarbonsäure zu erhalten. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \begin{cases} SO_2 . C_2H_5 \\ SO_2 . C_2H_5 \end{cases} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2 . C_2H_5 \end{array} + 2NaOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \quad SO_2 . C_2H_5 \\ \| \\ CH \qquad\qquad + C_2H_5OH \\ | \\ CO_2.Na + C_2H_5SO_2.Na + H_2O \end{array}$$

Zur Ausführung dieser Reaktion wurde der Disulfonester in kalter Natronlauge gelöst und zwar wurden die Verhältnisse so gewählt, dass kein Ueberschuss an Alkali zugegen war, so dass auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Natronlauge genommen wurden. Die Lösung wurde schwach erhitzt und gab nach dem Erkalten, mit Schwefelsäure angesäuert an Aether eine Säure ab. Nach dem Abdunsten des Aethers verblieb ein Syrup, der zum grössten Teil zu schön ausgebildeten Krystallen erstarrte. Die Krystalle werden dann durch Abpressen zwischen Filtrir-

papier von der anhaftenden Mutterlauge befreit, dann aus Wasser umkrystallisirt.

Die so gewonnene Säure, die β-Aethylsulfoncrotonsäure

$$CH_3 - C(SO_2C_2H_5) = CH - COOH$$

schmilzt bei 96°—97° und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich.

Analyse für: $CH_3 - CSO_2 . C_2H_5 = CH - COOH$

Berechnet:		Gefunden:	
$C_6 = 72$	40,44	40,21	40,15
$H_{10} = 10$	5,62	5,82	5,86
$O_4 = 64$	35,94		
$S = 32$	17,87	18,21	18,26
178	100		

Die Säure giebt mit Isatin und Schwefelsäure keine Reaktion. Beim längeren Kochen mit Kalilauge wird die Säure gespalten: nach dem Ansäuern und Umkrystallisiren aus Aether resultirte eine Säure, die den Schmelzpunkt 76 bis 77° zeigte und deren wässerige Lösung Mercuronitrat =, wie auch Silbernitratlösung schon in der Kälte reduzirte, welche Eigenschaften auf Tetrolsäure $CH_3 - C \equiv C - COOH$ schliessen lassen. Leider reichte das Material zur analytischen Entscheidung der Frage nicht aus.

Nachtrag.

Ich lasse anbei die durch Herrn Privatdozent Dr. Karl Schmidt, Assistent am hiesigen mineralogischen Institute, gütigst ausgeführten vorläufigen krystallographischen Bestimmungen meiner Crotonsäurederivate folgen:

I. Thiophenylcrotonsäuren.

Die beiden Proben mit den Schmelzpunkten 157—158° und 177—178° gehören demselben Krystallsystem an und zwar dem monoklinen mit sehr geringen geometrischen Abweichungen vom rhombischen.

Es wurden folgende Flächen beobachtet:

oP(001) — P(111) $\breve{P}\infty$(011). ∞P ∞(100)

+ P($\bar{1}$11) + $^1/_2$P ∞(10$\bar{2}$)

Axenverhältniss = 0,9474 : 1 : 1,3250. $\angle\beta = 88°\,89'$.

Die Krystalle mit dem Schmelzpunkt 157—158° sind durchweg flach tafelförmig nach der Basis ausgebildet, während diejenigen mit dem höhern Schmelzpunkt ein Vorherrschen von — P (111) zeigen.

Die rhombenförmige Basis ist bei beiden schwach doppelbrechend und löscht parallel den Diagonalen aus. Die Untersuchung im convergenten polarisirten Licht zeigt, dass oP (001) nahezu senkrecht auf einer optischen Axe steht. Die Dispersion ist deutlich wahrnehmbar und zwar $\rho < \upsilon$.

Die optische Axenebene liegt im Klinopinakoid.

Auf $\breve{P}\infty$(011) beträgt die Schiefe der Auslöschung gegen die Combinationskante mit oP(001) 33° im stumpfen Winkel β.

II. Thioaethylcrotonsäure.

Schmpt. 92—93.

Krystallsystem ebenfalls monosymmetrisch, aber nicht gleich dem der Thiophenylcrotonsäure.

Beobachtete Formen: oP(001) $\infty P \infty$ (010). — P (111) + P($\bar{1}$11)

Die Krystalle sind nach der c-Axe verkürzt und nach der a-Axe verlängert.

Auf der Basis tritt ebenfalls eine Axe mit merklicher Dispersion $\rho < \upsilon$ aus. Die Axenebene liegt parallel $\infty P \infty$ (010). Auf $\infty P \infty$ (010) liegt die Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel β 27° schief gegen die Combinationskante mit oP. — Die Uebereinstimmung der Thiophenylcrotonsäure in ihren optischen Eigenschaften mit der Thioaethylcrotonsäure (Schmpt. 92—93°) lässt auf Isomorphie beider schliessen.

III. Thioaethylcrotonsäure.

Schmpt. 114—115°

Die Winkelwerte, welche die Messungen von 3 Zonen ergaben, deuten auf asymmetrisches Krystallsystem.

Zur optischen Untersuchung waren die Krystalle ungeeignet.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium der medizinischen Fakultät zu Freiburg i. Br. unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Baumann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei meinen Untersuchungen in stets gleicher Liebenswürdigkeit mit Rat und That zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Privatdozent Dr. Karl Schmidt dahier erlaube ich mir an dieser Stelle für seine krystallographischen Untersuchungen ebenfalls bestens zu danken.

Wilhelm Autenrieth.